

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-336055
(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.Cl. C09K 11/64
C09K 11/08
H01J 11/02
// H01J 9/227

(21)Application number : 2002-142667 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 17.05.2002 (72)Inventor : SETOYUCHI HIROSHI
SUGIMOTO KAZUHIKO
KAWAMURA HIROYUKI
AOKI MASAKI
OTANI MITSUHIRO
HIBINO JUNICHI

(54) PLASMA DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma display device of which all the phosphor has enhanced luminance and extended life.

SOLUTION: In the plasma display device, the phosphor layer has a blue phosphor layer which comprises a BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ or $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) blue phosphor, is in the form of platy particles having a plate diameter of $0.3\text{--}6\ \mu\text{m}$, a plate thickness of $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$, a ratio of plate diameter to plate thickness of 3-25, and a specific surface area of $2.0\text{--}3.0\ \text{m}^2/\text{g}$, and has an atomic ratio x of europium (Eu), an activator, satisfying $0.03 < x < 0.25$ and $0 < y < 0.25$. The blue phosphor enhances the luminance of and extends the life of all the phosphor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-336055

(P2003-336055A)

(43)公開日 平成15年11月28日(2003.11.28)

(51)Int.Cl.	識別記号	P I	フィート(参考)
C09K 11/64	CPM	C09K 11/64	CPM 4H001
11/08		11/08	B 5C028
H01J 11/02		H01J 11/02	B 5C040
// H01J 9/227		9/227	E

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全13頁)

(21)出願番号 特願2002-142687(P2002-142687)

(22)出願日 平成14年5月17日(2002.5.17)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 瀬戸口 広志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 杉本 和彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 プラズマディスプレイ装置において、蛍光体全体の輝度の向上、長寿命化を図ることを目的とする。

【解決手段】 プラズマディスプレイ装置において、蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu m \sim 6\mu m$ 、板厚が $0.1\mu m \sim 2\mu m$ 、板径と板厚の比が $3 \sim 25$ 、比表面積が $2.0 \sim 3.0 m^2/g$ 、付活剤としてのユーロビウム(Eu)の原子比xが $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴としている。これにより、蛍光体全体の輝度の向上、長寿命化を図ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項2】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$; $0 < y < 0.25$) 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ で、かつユーロピウム2価 (Eu^{2+}) が $20\sim 50\%$ 、ユーロピウム3価 (Eu^{3+}) が $50\sim 80\%$ であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項3】 紫外線により励起されて可視光を発光し、かつBAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) 系青色蛍光体であって、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】 紫外線により励起されて可視光を発光し、かつBAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$; $0 < y < 0.25$) 系青色蛍光体であって、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ で、かつユーロピウム2価 (Eu^{2+}) が $20\sim 50\%$ 、ユーロピウム3価 (Eu^{3+}) が $50\sim 80\%$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】 請求項4に記載の蛍光体の製造方法にお

いて、熱処理を施して、ユーロピウム2価 (Eu^{2+}) の内の $50\sim 80\%$ をユーロピウム3価 (Eu^{3+}) にすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項6】 請求項3または4に記載の蛍光体の製造方法において、BAM系青色蛍光体の出発原材料にγアルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) を用いることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項7】 請求項3または4に記載の蛍光体の製造方法において、BAM系青色蛍光体の原材料の燃焼時に、 $0.05\sim 0.5\text{mol}\%$ の MgF_2 、 AlF_3 を融剤 (フラックス) として添加して燃焼することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はテレビなどの画像表示に用いられ、かつ紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル (以下、PDPという) を用いたプラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】 一般的に、テレビに用いるディスプレイとして、まず従来から用いられているCRTは、解像度・画質の点でプラズマディスプレイや液晶ディスプレイに対して優れているものの、奥行きと重量の点で40インチ以上の大画面にはあまり向いていない。また、液晶ディスプレイは消費電力が少なく、駆動電圧も低いという優れた性能を有しているが、CRTと比べて色再現性が低く、なおかつ画面の大きさや視野角に限界がある。これに対して、プラズマディスプレイは、奥行きや視野角の問題点は存在しないため、色再現性が高く、大画面ディスプレイの実現が可能であり、すでに40インチクラスの製品が開発されている (例えば、機能材料1996年2月号Vol. 16, No. 2, 7ページ参照)。

【0004】 プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色 (赤、緑、青) を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤

(R)、緑 (G)、青 (B) の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0005】 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する $\text{YGaO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、緑色を発光する $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、青色を発光する $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ

合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、蛍光体ハンドブック P219、225オーム社参照）。このとき、蛍光体の酸化による輝度低下を防止するために、還元雰囲気（例えば、水素ガス雰囲気や、一酸化炭素ガス雰囲気）で焼成されるのが好ましい。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉碎してふるい分け（赤、緑平均粒径：2μm～5μm、青の平均粒径：3μm～10μm）を行ってから使用している。

【0006】蛍光体粒子を粉碎、ふるい分け（分級）する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において、各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得易いためである。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに、粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはプラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからである。従って、近年さらに粒子を小さく粒度分布を均一にする目的で水熱合成方法によって、球状の蛍光体粒子を作製する試みも行われている。

【0007】こうした蛍光体層が形成されたプラズマディスプレイ装置は、現行の40から42インチクラスのNTSCの画素レベル（画素数=640×480個、セルピッチ=0.43mm×1.29mm、1セルの面積=0.55mm²）において、その輝度が300～500cd/m²の性能を示す。また、現行のNTSCレベルのPDPでは蛍光体層の最大輝度を得るため、平均3.5μmの蛍光体粒子を用いると、蛍光体粒子10個分の35μmの膜厚が必要であった。

【0008】フルスペックのハイビジョンテレビの画素レベルでは、画素数が1920×1125となり、セルピッチも42インチクラスで、0.15mm×0.48mmで1セルの面積は0.072mm²の細かさになる。同じ42インチの大きさでPDPのハイビジョンテレビを作製した時、1画素の面積でNTSCと比較すると、1/7～1/8の細かさとなる。従って、同じ蛍光体と、ガス組成、ガス圧を使用して42インチのハイビジョンテレビをPDPで作製すると輝度が30～40cd/m²と低くなることが予想され、輝度に対する改善が望まれる。

【0009】また輝度向上とともに懸念されているのが、PDPの長寿命化である。従来のPDPは長時間使用すると、輝度劣化を起こすことが知られている。特に大きな蛍光体層の輝度劣化の要因として、イオン衝撃や紫外線照射による劣化、放電によりスパックされた部材の再付着等が考えられている。中でも紫外線照射による

劣化が大きく、特に青色蛍光体からなる層はその劣化の度合いが大きい。このことは、PDPにおいて、特定の色の蛍光体層が輝度劣化することを意味し、その結果としてパネル全体の発光総量が低下することとなる。さらに、蛍光体層間の発色バランスが崩れて、色ずれが生じるという課題があった。これからのマルチメディア時代における家庭内テレビの役割を考えると、プラズマディスプレイ装置の長寿命化は必須である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、PDPなどに用いられている従来の蛍光体粒子は、固相反応の後、粉碎することにより製造されるため、その蛍光体粒子表面には応力が加えられることによる歪が発生し、いわゆる酸欠欠陥等の欠陥が出現する。この酸欠等の欠陥は、PDPのセル内における放電で生じる波長147nmの紫外線を吸収し、発光中心の励起を阻害してしまうので輝度低下をもたらす。また、蛍光体粒子は、紫外線が照射されることにより酸欠欠陥を起点として結晶性が低下することから、プラズマディスプレイ装置の使用中に輝度劣化が生じやすい。従って、蛍光体粒子を粉碎すればするほど、蛍光体層全体の酸欠欠陥の絶対数が増加するので輝度劣化し易く、十分に高い輝度を得られない。

【0011】また、蛍光体層の充填率や被覆率を上げるために、蛍光体粒子の粒径を小さく球状にすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体中の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの水や炭酸ガスあるいは、炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特にBa_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu₂₊やBa_{1-x}Sr_xMgAl₁₀O₁₇:Eu₂₊のようなEu²⁺イオンが発光中心となる青色蛍光体の場合は、これらの結晶構造が層状構造を有しており（例えば、ディスプレイアンドイメージング 1999, Vol. 7, pp 225～234）、その層の中でBa原子を含有する層（Ba-O層）近傍の酸素（O₂）に欠損が、粒径に関係なく存在しており、粒径が小さくなるとその欠陥量がさらに増大するという課題を有している（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 pp 310）。そのため、蛍光体のBa-O層の表面に空気中に存在する水が選択的に吸着してしまう。

【0012】したがって、パネル製造工程中で水や炭化水素が大量にパネル内に放出され、放電中に蛍光体やMgOと反応して輝度劣化や色度変化（色度変化による色ずれや画面の焼き付け）、あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の上昇といった課題が発生する。

【0013】また、水や炭化水素系ガスが選択的に青色蛍光体に吸着するためペーストやインキを作製する時、バインダー中のエチルセルロースが、青色蛍光体に吸着しにくくなるため、蛍光体とエチルセルロースが分離しやすくなる。エチルセルロースと蛍光体が分離すると、細いノズルから蛍光体インキを塗布する場合、蛍光体は

速度勾配がゼロとなるノズル開口部付近に堆積し、結果としてノズルの目詰まりを起こすという課題が発生する。

【0014】そこで本発明は、青色蛍光体を改良することによって蛍光体全体の輝度の向上、長寿命化を図ることを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明は、蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その青色蛍光体層は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 系青色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子であり、かつ板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板径と板厚の比が $3\sim 25$ 、比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 、付活剤としてのユーロピウム (Eu) の原子比 x が $0.03 < x < 0.25$ 、 $0 < y < 0.25$ であることを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明においては、蛍光体層の輝度を向上させて紫外線の照射量を抑えることで、蛍光体の劣化速度を鈍化させるものである。また、青色蛍光体のバリウム (Ba) 原子を含有する層 (Ba-O 層) 近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化に対する耐性を持たせることにより、プラズマディスプレイ装置の性能改善を行うものである。

【0017】ここで、上記のように板状をした蛍光体粒子を得るためには、蛍光体を作製するときの焼成条件や出発原料または焼成雰囲気を変えて作製することが必要である。すなわち、所定量のフラックスを添加し、焼成温度をある程度高くし、かつ短時間焼成を行うことにより、蛍光体のごく表面の結晶性は良好であるが、板状比を大きくした蛍光体粒子を得ることができる。

【0018】青色蛍光体は、元来その結晶系が6方晶系であるため(例えば、蛍光体ハンドブック P219, P225, オーム社)、六角板状の蛍光体粒子を得やすい。なお、あまり、板厚が薄すぎたり板径が小さすぎると、蛍光体粒子が凝集するため、かえって輝度が低下してしまう。実際には板厚は、 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 、板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ に設定するのが好ましい。ところで、上記のように板状比が大きな蛍光体粒子では、吸収する紫外線量に対して十分な発光点を確保するために、付活剤を多めに添加して作製することが望ましい。

【0019】本発明者らは、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、 Ba-O 層近傍の酸素(O)欠陥に選択的に水や炭酸ガスあるいは炭化水素系ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体が水や炭化水素と反応して輝度劣化や色ずれがおこることを見出した。すなわち、青色蛍光体中の Ba-O 層近傍の酸素欠陥に水

や炭酸ガスあるいは炭化水素系ガスを吸着することによって、種々の劣化が起こるという知見を得た。

【0020】従来 Ba-O 層近傍の欠陥を修復することを目的に、蛍光体表面に酸化アルミニウム (Al_2O_3) の結晶を全面にコーティングする方法が考案されている。しかしながら、全面にコートすることによって、紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下するという課題及びコーティングしてもなお紫外線による輝度の低下という課題があった。

【0021】また、酸素欠陥を低減するために、酸素ガスを含む雰囲気中で焼成し、 Eu^{+2} イオンの一部 (15%以下) を Eu^{+3} イオンにする試みが成されて来た。しかし2価を15%程度酸化させたのでは、ノズルの目詰まりの解消は困難であった。

【0022】そこで、青色蛍光体粒子を $0.05\sim 0.5\text{mol}\%$ の MgF_2 、 AlF_3 を融剤 (フラックス) として混合して、所定の条件で焼成させることにより、六角板状に十分に粒成長させた蛍光体において、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、あるいは $\text{BaSrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ の結晶構造を有する青色蛍光体中の Ba 元素と置換している2価の Eu イオンの $50\sim 80\%$ を3価の Eu イオンで置換することで、 Ba-O 層近傍の酸素欠陥を低減させ、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作製工程やパネルの駆動時の青色蛍光体の劣化防止やノズルの目詰まり防止を行うことができる。

【0023】青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 中の Eu は Ba の格子に入り2価のプラスイオンとして存在している。その2価イオンの内の一部を3価の Eu イオンで置換すると、プラスの電荷が結晶中に増大する。このプラスの電荷を中和するために (電荷を補償するために) Ba 元素の近傍の酸素欠陥をマイナスの電荷を持つ酸素が埋めるため、結果として Ba-O 層近傍の酸素欠陥が低減できるものと考えられる。

【0024】また、酸素欠陥が少なれば少ないほど、各工程での劣化の度合いが少なくなる。ただし3価のイオンが多くなりすぎると、輝度が低下してしまうので好ましくない。 Eu の3価の量の特に好ましい量は、 $50\%\sim 80\%$ である。

【0025】以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

【0026】ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物あるいは硝酸化物原料をフラックス (AlF_3 、 MgF_2 、 BaF_2 等) を用いた固相焼結法や、有機金属塩や硝酸塩を用い、これらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法、あるいは、蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いても $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 中の Eu の2

価のイオンを3価のイオンで所望の量を置換することの
効果があることが判明した。

【0027】ここで蛍光体作製方法の一例として、青色
蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料と
して、 BaCO_3 、 MgCO_3 、 Al_2O_3 、 Eu_2O_3 等の
炭酸化合物や酸化合物と、焼結促進剤としてのフลัก（ AlF_3 、 BaCl_2 ）を0.05~0.5mol%加え
て、1400℃で2時間真空中で焼成する（この時点ではEuはすべて3価）。特に、上記原料の Al_2O_3 にγ- Al_2O_3 を用いることで、結晶性の高い六角板状粒子
に成長しやすくなり、紫外線劣化の少ない蛍光体を得る
ことができる。また、適当なフลักと組み合わせる
ことでより輝度の高い蛍光体を得ることができる。こ
れを粉砕及びふるい分けを行い、次に1500℃で2時
間、還元性雰囲気（ H_2 5%、 N_2 95%の雰囲気中）で
焼成し（Euを2価にする）、再び粉砕とふるい分けを
行い蛍光体とする。

【0028】次に、この蛍光体を酸素（ O_2 ）中、酸素-
窒素（ N_2 ）中、水蒸気-窒素中あるいはオゾン
（ O_3 ）-窒素中の酸化雰囲気中で350℃~1000℃
で焼成して、Eu2価の一部を3価にする。ただし酸化
雰囲気での焼成は、1500℃での還元工程後同じ炉で
降温時の1000℃~350℃の間に酸化させても良
い。

【0029】水溶液から蛍光体を作製する場合は（液相
法）、蛍光体を構成する元素を含有する有機金属塩（例
えばアルコキンド、やアセチルアセトン）あるいは硝酸
塩を水に溶解後、加水分解して共沈物（水和物）を作製
し、それを水熱合成（オートクレーブ中で結晶化）や、
空気中で焼成、あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉
体を1500℃で2時間、還元性雰囲気（ H_2 5%、 N_2
95%の雰囲気中）で焼成し粉砕とふるい分けする。

【0030】次にこれを O_2 、 O_2 - N_2 、 O_3 - N_2 中で
350℃~1000℃で焼成して蛍光体とする。また、
前記の Eu^{+2} イオンの一部が Eu^{+3} イオンになったこと
については、XANES（X-ray absorption
near edge structure）の測
定により同定した。

【0031】このように従来の青色蛍光体粉作製工程を
用いて、十分に粒成長した六角板状の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 結晶中の Eu^{+2} イオンを Eu^{+3} イオンで置換す
ることで、青色蛍光体の輝度の低下を抑え、水に対して
強い（蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエー
ジング工程あるいは、パネル駆動中に発生する水や炭酸
ガスに耐久性を持つ）青色蛍光体を得られる。またイン
キジェット法で蛍光体層を塗布してもノズルの目詰まり
が起こらない。

【0032】本発明に係るプラズマディスプレイ装置
は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとと
もに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、

その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズ
マディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装
置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体層を有し、その
青色蛍光体層は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ または $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 系青
色蛍光体により構成され、その青色蛍光体は板状粒子で
あり、かつ板径が0.3μm~6μm、板厚が0.1μ
m~2μm、板径と板厚の比が3~25、比表面積が
2.0~3.0m²/g、付活剤としてのユーロビウム
（Eu）の原子比xが0.03<x<0.25、0<y
<0.25であることを特徴とする。従って、プラズマ
ディスプレイ装置の輝度も向上すると共に、輝度劣化や
色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディス
プレイ装置を得ることができる。

【0033】また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均
粒径の8~25倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効
率が高い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保すること
ができるので、プラズマディスプレイ装置における輝度
を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が6μ
m以下であるとその効果は大きい（映像情報メディア学
会 IDY2000-317, PP32）。ここで、プ
ラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用す
る具体的な蛍光体粒子としては、 Eu^{+2} イオンの内、5
0%~80%を Eu^{+3} イオンにした $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ 、もしくは $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ で表される化合物を用いることができ
る。ここで、前記化合物におけるxの値は、0.03≤
x≤0.20、0.1≤y≤0.5であれば輝度が高く
好ましい。

【0034】また、プラズマディスプレイ装置における
赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、
 $\text{Y}_{2x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$ 、もしくは（Y、Gd）_{1-x}BO₃:Eu
xで表される化合物を用いることができる。ここで、赤
色蛍光体の化合物におけるXの値は、0.05≤X≤
0.20であれば、輝度及び輝度劣化に優れ好ましい。

【0035】また、プラズマディスプレイ装置における
緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、
 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$ 、もしくは $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ で表される化合物を用いることができる。こ
で、上記緑色蛍光体の化合物におけるXの値は、0.0
1≤X≤0.10であることが、輝度及び輝度劣化に優
れるため好ましい。

【0036】また、本発明に係るPDPの製造方法は、
背面パネルの基板の上に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$
あるいは、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の青色
蛍光体の2価のEuの内、50%~80%を3価のEu
イオンにした青色蛍光体粒子、赤色蛍光体粒子及び緑色
蛍光体粒子と、バインダとからなるペーストをノズルか
ら塗布して配設する配設工程と、そのパネル上に配設さ
れたペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程

と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設された背面パネルと表示電極を形成した前面パネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えており、輝度、および輝度劣化に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

【0037】また、本発明にかかる蛍光灯は、紫外線により励起されて可視光を発生する蛍光体層を有する蛍光灯であって、前記蛍光体層を構成する青色蛍光体は、その板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ で、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ で、板径と板厚の比が $3\sim 25$ で、なおかつ比表面積が $2.0\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ であり、青色蛍光体中の Eu^{2+} の内50%~80%を Eu^{+2} にした蛍光体粒子を含んで構成されていることにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度及び輝度劣化に優れた蛍光灯とすることができる。

【0038】以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について、図面を参照しながら説明する。

【0039】図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2は、PDPの画像表示領域について一部を断面で示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。

【0040】図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107群（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121とからなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極103及び表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。123は画像表示領域である。

【0041】このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、 MgO 保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109、及び蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図3に示すPDP駆動装置に接続することによりプラズマディスプレイ装置が構成されている。

【0042】プラズマディスプレイ装置は、図3に示すように、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を有しており、コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104

とアドレス電極107に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行い、その後表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0043】次に、上述したPDPについて、その製造方法を図4及び図5を参照しながら説明する。

【0044】前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103及び表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上から誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面に MgO 保護層106を形成することによって作製される。

【0045】表示電極103及び表示スキャン電極104は、ITOからなる透明電極と銀からなるバス電極とから構成される電極であって、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0046】誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（例えば 560°C で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約 $20\mu\text{m}$ ）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば、 PbO （70wt%）、 B_2O_3 （15wt%）、 SiO_2 （10wt%）、及び Al_2O_3 （5wt%）と有機バインダ（ α -ターピネオールに10%のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（例えば、グリセルトリオレート）を混入させてもよい。

【0047】 MgO 保護層106は、酸化マグネシウム（ MgO ）からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約 $0.5\mu\text{m}$ ）となるように形成される。

【0048】一方、背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷法やフォトグラフィー法で形成し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つの

セル(単位発光領域)毎に区画される。

【0049】図4はPDP100の一部断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隔寸法Wが一定値32インチ〜50インチのHD-TVに合わせて130 μ m〜240 μ m程度に規定される。そして、隔壁109間の溝に、赤色(R)、緑色(G)、及びBa_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_xあるいは、Ba_{1-x}Sr_xMgAl₁₀O₁₇:Eu_xの2価のEuイオンの内、50%〜80%がEu³⁺イオンで置換された青色(B)の各蛍光体粒子と、有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400〜590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。

【0050】この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8〜25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度(発光効率)を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために、蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度、積層された厚みを保持することが望ましく、それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると放電空間122の大きさを十分に確保できなくなる。

【0051】また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加しさらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法、および青色蛍光体層に用いる2価のEuイオンの内、15%〜65%が3価のEuイオンで置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

【0052】このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁部に封着用ガラスを配置し、これを例えば450℃程度で10〜20分間焼成して気密シール層121(図1)を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空(例えば、1.1×10⁻⁴Pa)に排気した後、放電ガス(例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス)を所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

【0053】図5は、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ2

20、ヘッダ230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230a及びノズル240(内径が30 μ m〜120 μ m)が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるようになってい。このノズル240の口径Dは、ノズルの目詰まり防止のため30 μ m以上で、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のために隔壁109間の間隔W(約130 μ m〜200 μ m)以下にすることが望ましく、通常30 μ m〜130 μ mに設定される。

【0054】ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500〜30000CP(センチポイズ)の範囲に保たれている。

【0055】なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0056】また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

【0057】蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500〜30000センチポイズ(CP)となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1〜5wt%)等を添加してもよい。

【0058】この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、(Y,Gd)_{1-x}BO₃:Eu_xまたはY_{2x}O₃:Eu_xで表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、0.05≤X≤0.20の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0059】緑色蛍光体としては、Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:Mn_x、またはZn_{2-x}SiO₄:Mn_xで表される化合物が用いられる。Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:Mn_xは、

その母体材料を構成するBa元素の一部がMnに置換された化合物であり、 $Zn_{2-x}SiO_4 \cdot Mn_x$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Ba元素及びZn元素に対するMn元素の置換量Xは、上記赤色蛍光体のところで説明した理由と同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$ の範囲となるのが好ましい。

【0060】青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ は、その母体材料を構成する2価のBa元素の一部が2価のEuあるいは2価のSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ の範囲となるのが好ましい。また、前記2価のEuイオンと置換させる3価のEuイオンの置換量は $BaEu^{+2}_{1-x}Eu^{+3}_xMgAl_{10}O_{17} : Eu$ とすると $0.15 \leq a \leq 0.65$ の範囲となるのが好ましい。すなわち50%~80%の範囲がノズルの目詰まり防止に対して特に好ましい。

【0061】これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0062】蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの0.1~10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0063】本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0064】①青色蛍光体

($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ について) まず、一例として、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロビウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-x:1:10:x$ ($0.03 \leq x \leq 0.25$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

【0065】次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度（100~300℃）、所定圧力（0.2MPa~10MPa）の下で水熱合成（12~20時間）を行う。

【0066】次に、この粉末を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気）で、所定温度、所定時間（例えば、1350℃で2時間）焼成し、次にこれを分級し、これを O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 あるいは O_3-N_2 中350℃~1000℃で焼成することにより、還元雰囲気下で作製した青色蛍光体中の2価のEu（還元雰囲気下で作製した青色蛍光体のEuはほとんど2価）の内、50%~80%を3価のEuで置換した所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ を得ることができる。2価から3価への置換量のコントロールは、 O_2 濃度、酸化時間、酸化温度を調整した。

【0067】また、 O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 、 O_3-N_2 中で焼成する時に、 Al_2O_3 や SiO_2 、 La_2O_3 等の酸化物や LaF_3 、 AlF_3 等のフッ化物をこれらの元素を含有する有機化合物（例えばアルコキシドやアセチルアセトン）を用いて蛍光体表面に加水分解法（蛍光体粉とアルコール、および有機化合物を混合して有機化合物を蛍光体表面で加水分解しその後アルコールを除去し焼成する方法）を用いて付着させれば、青色蛍光体の劣化特性やノズルの目詰まりはさらに改良される。なおこれらの酸化物やフッ化物のコーティング量は紫外線が通過する必要から必要最小限が望ましい。すなわち0.1 μm 以下、特に0.01 μm 以下が望ましい。

【0068】また、水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく（平均粒径：0.05 μm ~2.0 μm 程度）形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径/長軸径）が、例えば0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

【0069】また、前記水和混合物を金、または白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によって得られた青色蛍光体を用い、これを O_2 、 O_2-N_2 、 H_2O-N_2 、または O_3-N_2 中で焼成しても作製することができる。

($Ba_{1-x}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ について) この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0070】原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロビウム $Eu(OH)_3$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、これを空气中1100℃で焼成後、還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気）で所定温度（1100℃から1600℃で2時間）で焼成する。次に、1100℃~1600℃からの降温中の1000℃以下350℃以上で、 O_2 、 O_2

$-N_2$ 、 H_2O-N_2 あるいは O_2-N_2 を焼成炉に導入して、Euの2価イオンの一部を3価のイオンで置換した青色蛍光体を得る。

【0071】なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba、Sr、Mg、Al、Eu等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。また、 O_2 、 O_2-N_2 、 O_3-N_2 中で焼成するとき、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlF_3 、 La_2O_3 、 LaF_3 等を、同時に金属アルコキシドやアセチルアセトンを用いた加水分解法によってコーティングすれば、蛍光体の劣化特性はさらに改良される。

【0072】②緑色蛍光体

($Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸亜鉛 $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸珪素 $Si(NO_3)_2$ 、硝酸マンガ $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $2-X:1:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら $1500^\circ C$ に加熱した後に噴霧して緑色蛍光体を作製する。

($Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ について) まず、混合液作製工程において、原料である、硝酸バリウムBa(NO_3)₂、硝酸アルミニウムAl(NO_3)₃、硝酸マンガ $Mn(NO_3)_2$ をモル比で $1-X:12:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.10$) となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0073】次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液(例えばアンモニア水溶液)を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力(例えば、温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 MPa \sim 10 MPa$)の条件下で、所定時間(例えば、 $2 \sim 20$ 時間)水熱合成を行う。

【0074】その後、乾燥することにより、所望の $Ba_{1-x}Al_{12}O_{19}:Mn_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、その形状が球状となる。次にこの粉体を空气中で $800^\circ C \sim 1100^\circ C$ でアニール後分級して、緑色の蛍光体とする。

【0075】③赤色蛍光体

($(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について) 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリミウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $1-X:2:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (Y と Gd の比は65対35)となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^\circ C \sim 1350^\circ C$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

($Y_{2-x}O_3:Eu_x$ について) 混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0076】次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液(例えば、アンモニア水溶液)を添加し、水和物を形成させる。

【0077】その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器の中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 MPa \sim 10 MPa$ の条件下で、 $3 \sim 12$ 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ が得られる。

【0078】次に、この蛍光体を空气中で $1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ で2時間アニールした後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が $0.1 \mu m \sim 2.0 \mu m$ 程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0079】なお、上述したPDP100の蛍光体層110R、110Gについては、従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層110Bについては、蛍光体を構成するEu 2価のイオンの一部をEuの3価のイオンで置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の青色蛍光体と比べて、各工程での劣化が大きいため3色同時に発光した場合の白色の色温度は低下する傾向があった。そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体(赤、緑)のセルの輝度を下げることで白表示の色温度を改善していたが、本発明にかかる製造方法により製造された青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、またパネル作製工程における劣化も少ないため、他の色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度をフルに使用することができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができる。

【0080】また、本発明に係る青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成する2価のEuイオンを3価のEuイオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度及び輝度劣化に優れたものが得られる。

【0081】以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサン

ブルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を検討する。

【0082】作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち（リピッチ150 μ mのHD-TV仕様）、誘電体ガラス層の厚みは20 μ m、MgO保護層の厚みは0.5 μ m、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、所定の放電ガス圧で封入されている。

【0083】試料No. 1~11は、Eu²⁺を発光中心とする青色蛍光体粒子であり、それぞれ焼成温度、焼成時間、ガス流量比を変えることで、板径、板厚、板状比及び粒子径の異なる形状の蛍光体を作製し、2価のEuの一部を3価のEuで置換した組成式Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xの結晶構造（0 \leq y \leq 0.25、0.03 \leq x \leq 0.25）から構成されている蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置と、比較のために一般的な2価のEuのみから構成される蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置をそれぞれ作製した。作製した青色蛍光体の一覧を表1に示す。試料No. 1~7のPDPは各蛍光体の焼成温度をより高くして、平均板径を大きく設定してある。また平均板厚は、焼成時間を短くすることによって小さく設定してある。試料No. 8~11のPDPは、比較例に係るPDPである。試料No. 8~11のPDPは、焼成温度と焼成時間をコントロールすることによって板状比を小さく設定している。付活剤の濃度は、各色での濃度範囲においては、輝度に対する影響は少なかった。緑色蛍光体粒子および赤色蛍光体粒子は一般的に用いられているZn_{2-x}SiO₄:Mn_x（x=0, 1）、(Y, Gd)_{1-x}BO₃:Eu_x（x

=0, 1）を共通して用いた。

【0084】また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

【0085】そのときの蛍光体インキの粘度（25℃）について測定した結果を、いずれも粘度が1500~3000CPの範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布され、しかも目詰まり無く塗布できた。また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径0.1~3.0 μ m、最大粒径8 μ m以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

【0086】なおEuの価数状態は、XANES法（X-ray absorption near edge structure）で測定し、2価のEuを主とする青色蛍光体と2価のEuの一部を3価のEuで置換した青色蛍光体を作製できていることを確認した。

【0087】作製されたプラズマディスプレイ装置の完成後のパネル検査において、青色セルを点灯させた時の輝度を測定した。また、プラズマディスプレイ装置の寿命劣化を評価するために、プラズマディスプレイ装置に電圧200V、周波数100kHzの放電維持パルスで100時間連続して印加した後、再度パネル検査を行い、青色セルを点灯させた時の輝度を測定した。そこから輝度劣化維持率（（印加前の輝度-印加後の輝度）/印加前の輝度） \times 100）を求めた。

【0088】結果を表1に示す。これらの青色の相対初期輝度および輝度劣化変化率についての結果を述べる。

【0089】

【表1】

材料 番号	青色蛍光体 ($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$)					評価結果	
	製造方法	平均 板径 (μm)	平均 板厚 (μm)	板状 比	Eu 2価に対する Eu 3価の量	相対初期輝度 (%)	輝度劣化維持率** (%)
1	水熱合成法	0.3	0.1	3	65%	65%	75%
2	固相反応法 (フッ化法)	1.0	0.15	7	75%	75%	95%
3	噴霧法	2.0	0.2	10	65%	70%	80%
4	水溶液法	4.0	0.2	20	65%	85%	65%
5	固相反応法 (フッ化法)	6.0	0.24	25	65%	115%	80%
6	水熱合成法	5.0	1	25	65%	68%	73%
7	噴霧法	6.0	2	3	80%	50%	75%
8*	固相反応法	2.0	0.2	10	90%	20%	97%
9*	"	"	"	"	なし	80%	45%
10*	"	7.0	3	2.3	65%	55%	60%
11*	水熱合成法	2.0	0.2	10	なし	70%	40%
12*	"	"	"	2.0	65%	45%	55%

*材料No. 8~11は本発明以外の蛍光体（比較用材料）。

**輝度劣化維持率 = (（印加後の輝度 - 印加後の輝度） / 印加前の輝度） × 100

【0090】青色蛍光体において2価のEuを3価のEuで置換していないサンプルでは、置換したサンプルと比較してプラズマディスプレイ装置の実使用における輝度劣化維持率が低いことを確認した。また、Eu 3価への置換量が少なすぎると輝度劣化維持率が改善されないこと、Eu 3価への置換量が多すぎると輝度劣化維持率は改善されるが初期輝度が著しく低くなることを確認した。

【0091】これは、青色蛍光体を構成する2価のEuの一部を3価のEuで置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥が大幅に減少し、結晶性が改善されたためと考えられる。

【0092】また、特に板状比を、上記範囲に設定することで、板状比が小さい粒子と比較して初期輝度が向上することを確認した。

【0093】さらには、青色蛍光体において2価のEuを3価のEuで置換したサンプルの中でも、原材料に $Y-Al_2O_3$ を用いると初期輝度が向上することを確認した。

【0094】（蛍光灯での評価）紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯に本発明に係る蛍光体製造方法を用いた蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作製した。

【0095】ガラス管内壁に形成される蛍光体層に、E

u²⁺を発光中心とする青色蛍光体粒子であり、2価のEuの一部を3価のEuで置換した蛍光体を用いた蛍光灯と、比較のために一般的な2価のEuのみから構成される蛍光体を用いた蛍光灯をそれぞれ作製した。この青色蛍光体には、同一組成の $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ ($x=0.1$)を用いた。緑色蛍光体粒子および赤色蛍光体粒子は一般的に用いられている $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ ($x=0.1$)、 $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ ($x=0.1$)を共通して用い、この条件下で作製した各色の蛍光体を混合したものを塗布することによって得られる蛍光体層を形成した蛍光灯サンプルをそれぞれ作製した。

【0096】青色蛍光体において、2価のEuを3価のEuで置換していないサンプルでは、置換したサンプルと比較して、100時間連続点灯における輝度劣化維持率が大きいことを確認した。

【0097】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、青色蛍光体の形状を板状にし、その板径が0.3 μm ~6 μm で、板厚が0.1 μm ~2 μm で、板径と板厚の比が3~25で、結晶中の2価のEuイオンの一部を3価Euイオンで置換した蛍光体粒子で蛍光体層を構成することによって、蛍光体層の実駆動での輝度劣化を防止することができ、PDPや蛍光灯の輝度及び寿命を改善するこ

とができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係るプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板を除いた平面図

【図2】同パネルの画像表示領域の構造の一部を断面で示す斜視図

【図3】同パネルを用いたプラズマディスプレイ装置のブロック図

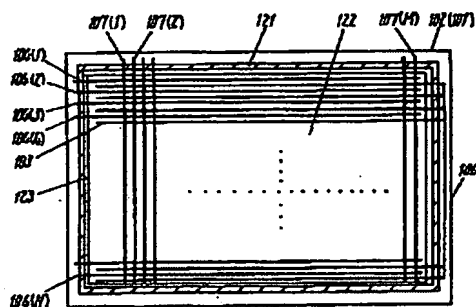
【図4】同パネルの画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】同パネルの蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

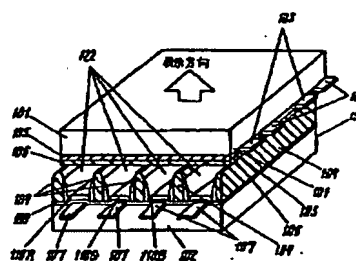
【符号の説明】

- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層（赤）
- 110G 蛍光体層（緑）
- 110B 蛍光体層（青）
- 122 放電空間

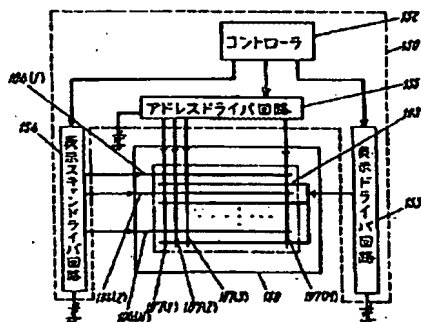
【図1】



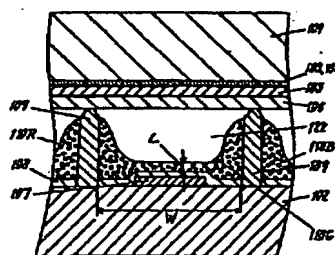
【図2】



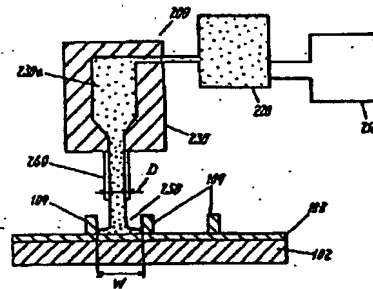
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 河村 浩幸
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 青木 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 大谷 光弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 日比野 純一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA08 XA12
XA13 XA38 XA56 YA63
5C028 FF11 FF12
5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GG08
KB03 KB28 MA03 MA10

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] While two or more arrays of the discharge cel of one color or two or more colors are carried out, the fluorescent substance layer of the color corresponding to each discharge cel is arranged. It is plasma display equipment equipped with the plasma display panel with which the fluorescent substance layer is excited by ultraviolet rays, and emits light. Said fluorescent substance layer has a blue fluorescent substance layer. The blue fluorescent substance layer It is constituted by the BAM (Ba1-xMgAl10O17:Eux or Ba1-x-ySryMgAl10O17:Eux) system blue fluorescent substance. The blue fluorescent substance is a tabular particle. A plate diameter 0.3 micrometers - 6 micrometers, Plasma display equipment with which board thickness is characterized by 3-25, and specific surface area being [the atomic ratio x of the europium (Eu) as 2.0-3.0m²/g and an activator] $0.03 < x < 0.25$ and $0 < y < 0.25$ for the ratio of 0.1 micrometers - 2 micrometers, a plate diameter, and board thickness.

[Claim 2] While two or more arrays of the discharge cel of one color or two or more colors are carried out, the fluorescent substance layer of the color corresponding to each discharge cel is arranged. It is plasma display equipment equipped with the plasma display panel with which the fluorescent substance layer is excited by ultraviolet rays, and emits light. Said fluorescent substance layer has a blue fluorescent substance layer. The blue fluorescent substance layer It is constituted by the BAM (Ba1-xMgAl10O17:Eux or Ba1-x-ySryMgAl10O17:Eux; $0 < y < 0.25$) system blue fluorescent substance. The blue fluorescent substance is a tabular particle, and, for 0.3 micrometers - 6 micrometers and board thickness, the ratio of 0.1 micrometers - 2 micrometers, a plate diameter, and board thickness is [a plate diameter / the atomic ratio x of the europium (Eu) as 3-25, and an activator] $0.03 < x < 0.25$. And plasma display equipment characterized by for europium divalent (Eu²⁺) being 20 - 50%, and europium trivalent (Eu³⁺) being 50% - 80%.

[Claim 3] It is excited by ultraviolet rays, and light is emitted in the light, and it is a BAM (Ba1-xMgAl10O17:Eux or Ba1-x-ySryMgAl10O17:Eux) system blue fluorescent substance. The blue fluorescent substance is a tabular particle. A plate diameter 0.3 micrometers - 6 micrometers, The fluorescent substance with which board thickness is characterized by 3-25, and specific surface area being [the atomic ratio x of the europium (Eu) as 2.0-3.0m²/g and an activator] $0.03 < x < 0.25$ and $0 < y < 0.25$ for the ratio of 0.1 micrometers - 2 micrometers, a plate diameter, and board thickness.

[Claim 4] It is excited by ultraviolet rays, and light is emitted in the light, and it is a BAM (Ba1-xMgAl10O17:Eux or Ba1-x-ySryMgAl10O17:Eux; $0 < y < 0.25$) system blue fluorescent substance. The blue fluorescent substance is a tabular particle, and, for 0.3 micrometers - 6 micrometers and board thickness, the ratio of 0.1 micrometers - 2 micrometers, a plate diameter, and board thickness is [a plate diameter / the atomic ratio x of the europium (Eu) as 3-25, and an activator] $0.03 < x < 0.25$. And the fluorescent substance characterized by for europium divalent (Eu²⁺) being 20 - 50%, and europium trivalent (Eu³⁺) being 50% - 80%.

[Claim 5] The manufacture approach of the fluorescent substance characterized by heat-treating and making 50% - 80% of europium divalent (Eu²⁺) europium trivalent (Eu³⁺) in the manufacture approach of a fluorescent substance according to claim 4.

[Claim 6] The manufacture approach of the fluorescent substance characterized by using gamma alumina (gamma-aluminum 2O3) for the start raw material of a BAM system blue fluorescent substance in the manufacture approach of a fluorescent substance according to claim 3 or 4.

[Claim 7] The manufacture approach of the fluorescent substance characterized by adding MgF₂ and AlF₃ as a fusing agent (flux), and burning in the manufacture approach of a fluorescent substance according to claim 3 or 4 at the time of combustion of the raw material of a BAM system blue fluorescent substance. [0.05-0.5 mol%]

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plasma display equipment which has the fluorescent substance layer which is used for image display, such as television, and is excited by ultraviolet rays, and emits light.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the color display device used for image display, such as a computer and television, the plasma display equipment using a plasma display panel (henceforth PDP) is large-sized, and attracts attention as a color display device which can realize a thin light weight.

[0003] Generally, as a display used for television, although CRT first used from the former is excellent to the plasma display or the liquid crystal display in respect of resolution and image quality, it has seldom turned to the big screen 40 inches or more in respect of depth and weight. moreover -- although a liquid crystal display has little power consumption and it has the outstanding engine performance in which driver voltage is also low -- CRT -- comparing -- color reproduction nature -- low -- in addition -- and a limitation is in the magnitude and the angle of visibility of a screen. On the other hand, since the trouble of depth or an angle of visibility does not exist, its color reproduction nature is high, implementation of a big screen display is possible for it, and as for the plasma display, the product of a 40 inch class is already developed (for example, refer to functional material 1996 year 2 month number Vol.16, and No. 2 or 7 pages).

[0004] Plasma display equipment is performing the full color display by carrying out the additive mixture of colors of the so-called three primary colors (red, green, blue). In order to perform this full color display, plasma display equipment is equipped with the red (R) who is the three primary colors, green (G), and the fluorescent substance layer which emits light in each blue (B) color, and the fluorescent substance particle which constitutes this fluorescent substance layer is excited by the ultraviolet rays generated within the discharge cel of PDP, and is generating the light of each color.

[0005] As a compound used for the fluorescent substance of each above-mentioned color, YGdBO₃:Eu³⁺ and Y₂O₃:Eu³⁺ which emit light in red, Zn₂SiO₄:Mn²⁺ which emits light in green, and BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ which emits light in blue are known, for example. After mixing a predetermined raw material, by calcinating at an elevated temperature 1000 degrees C or more, solid phase reaction of each of these fluorescent substances is carried out, and they are produced (for example, fluorescent substance handbook refer to P219 and 225 Ohm-Sha). In order to prevent the brightness fall by oxidation of a fluorescent substance at this time, it is desirable to be calcinated in reducing atmosphere (for example, a hydrogen gas ambient atmosphere and a carbon monoxide gas ambient atmosphere). The fluorescent substance particle obtained by this baking is used after sifting out by grinding (red, green mean particle diameter: 2 micrometers - 5 micrometers, mean-particle-diameter: 3micrometer-10micrometer of blue).

[0006] When a fluorescent substance layer is generally formed in PDP, the technique of making each color fluorescent substance particle a paste, and screen-stenciling it is used and the reason for grinding a fluorescent substance particle, and screening and (classification) carrying out it applies a paste, it is easy to acquire the spreading side where the way (particle size distribution have gathered) that the particle diameter of a fluorescent substance is small and uniform is more beautiful. That is, while a spreading side becomes beautiful and the pack density of the fluorescent substance particle in a fluorescent substance layer improves so that the particle diameter of a fluorescent substance is small, it is uniform and a configuration is spherically near, the luminescence surface area of a particle increases and the instability at the time of an address drive is also improved. It is because it is thought that the brightness of plasma display equipment can be raised theoretically. Therefore, the attempt which produces a spherical fluorescent substance particle is also performed by the hydrothermal synthesis approach in order to make particle size distribution into homogeneity for a particle small further in recent years.

[0007] In the pixel level (pixel number = area = 0.55mm² of 640x480 pieces, cel pitch

=0.43mmx1.29mm, and one cel) of NTSC of the present 40 to 42 inch class, as for the plasma display equipment with which such a fluorescent substance layer was formed, the brightness shows the engine performance of 300-500 cds/m². Moreover, in order to obtain the maximum brightness of a fluorescent substance layer, when an average of 3.5-micrometer fluorescent substance particle was used, the 35-micrometer thickness for ten fluorescent substance particles was required of PDP of the present NTSC level.

[0008] With the pixel level of the high-definition television of full specifications, the number of pixels is set to 1920x1125, and, as for the area of one cel, a cel pitch also becomes the fineness of 2 0.072mm by 0.15mmx0.48mm in a 42 inch class. When the high-definition television of PDP is produced in the same magnitude of 42 inches, as compared with NTSC, it becomes the fineness of 1 / 7 - 1/8 in an area of 1 pixel. Therefore, if 42 inches high-definition television is produced by PDP using a gas presentation and gas pressure, it will be expected to be the same fluorescent substance that brightness becomes low with 30 - 40 cd/m², and an improvement to brightness is desired.

[0009] Moreover, the reinforcement of PDP is desired with the improvement in brightness. If the conventional PDP carries out long duration use, causing brightness degradation is known. The reattachment of the member in which the spatter was especially carried out by degradation by the ion bombardment or UV irradiation and discharge as a factor of brightness degradation of a big fluorescent substance layer etc. is considered. Degradation by UV irradiation is large especially, and especially the layer that consists of a blue fluorescent substance has the large degree of the degradation. This will mean that the fluorescent substance layer of a specific color carries out brightness degradation in PDP, and the luminescence total amount of the whole panel will fall as the result. Furthermore, the coloring balance between fluorescent substance layers collapsed, and the technical problem that a color gap arose occurred. Considering the role of domestic television in future multimedia age, the reinforcement of plasma display equipment is indispensable.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, since the conventional fluorescent substance particle used for PDP etc. is manufactured by grinding after solid phase reaction, distortion by stress being applied to the fluorescent substance particle front face occurs, and defects, such as the so-called oxygen defect, appear. Defects, such as this oxygen, absorb ultraviolet rays with a wavelength of 147nm produced in the discharge in the cel of PDP, and since they check excitation of an emission center, they bring about a brightness fall. Moreover, since crystallinity falls with an oxygen defect as the starting point by irradiating ultraviolet rays, while using plasma display equipment, brightness degradation tends to produce a fluorescent substance particle. Therefore, the more it grinds a fluorescent substance particle, since the absolute number of the oxygen defect of the whole fluorescent substance layer increases, it is easy to carry out brightness degradation, and, the more brightness high enough cannot be obtained.

[0011] Moreover, in order to gather the filling factor and coverage of a fluorescent substance layer, the surface area of a fluorescent substance increases by making particle size of a fluorescent substance particle spherical small, or the defect in a fluorescent substance increases. Therefore, much water and the organic substance of carbon dioxide gas or a hydrocarbon system become easy to adhere to a fluorescent substance front face. Especially when it is the blue fluorescent substance with which Eu+2 ion like Ba1-xMgAl10O17:Eu or Ba1-x-ySryMgAl10O17:Eu serves as an emission center These crystal structures have the layer structure (for example, a display and imaging 1999.Vol.7, pp 225-234). Regardless of a deficit, it exists in particle size at the oxygen (O₂) near [which contains Ba atom in the layer] the layer (Ba-O layer), and if particle size becomes small, it has the technical problem that the amount of defects increases further (for example, application physics, volume [70th] No. 3 2001 pp310). Therefore, the water which exists in the front face of the Ba-O layer of a fluorescent substance in air will adsorb alternatively.

[0012] Therefore, water and a hydrocarbon are emitted in a panel in large quantities in a panel production process, and technical problems, such as brightness degradation, chromaticity change (the color gap by chromaticity change and a screen should be burned), or a fall of a drive margin and a rise of

discharge voltage, occur [be / it / under / discharge / reaction] with a fluorescent substance and MgO. [0013] Moreover, since the ethyl cellulose in a binder stops being able to stick to a blue fluorescent substance easily when producing a paste and ink, in order that water and hydrocarbon system gas may stick to a blue fluorescent substance alternatively, it becomes easy to separate a fluorescent substance and ethyl cellulose. If ethyl cellulose and a fluorescent substance dissociate, when applying fluorescent substance ink from a thin nozzle, a fluorescent substance is deposited near nozzle opening a velocity gradient serves as zero, and the technical problem that the blinding of a nozzle is started as a result generates it.

[0014] Then, this invention aims at attaining improvement in the brightness of the whole fluorescent substance, and reinforcement by improving a blue fluorescent substance.

[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, in this invention, a fluorescent substance layer has a blue fluorescent substance layer. That blue fluorescent substance layer It is constituted by the BAM ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ or $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) system blue fluorescent substance. The blue fluorescent substance is a tabular particle. A plate diameter 0.3 micrometers - 6 micrometers, Board thickness is characterized by 3-25, and specific surface area being [the atomic ratio x of the europium (Eu) as 2.0-3.0m²/g and an activator] $0.03 < x < 0.25$ and $0 < y < 0.25$ for the ratio of 0.1 micrometers - 2 micrometers, a plate diameter, and board thickness.

[0016]

[Embodiment of the Invention] That is, in this invention, it is raising the brightness of a fluorescent substance layer and stopping the exposure of ultraviolet rays, and the degradation rate of a fluorescent substance is dulled. Moreover, the engine-performance improvement of plasma display equipment is made by suppressing adsorption of the water to a blue fluorescent substance front face, and giving the resistance over brightness degradation of a fluorescent substance by abolishing the defect of the oxygen near [containing the barium (Ba) atom of a blue fluorescent substance] the layer (Ba-O layer).

[0017] In order to obtain the fluorescent substance particle which carried out tabular as mentioned above here, it is required to change and produce baking conditions, and the start raw material or firing environments when producing a fluorescent substance. That is, the fluorescent substance particle of a fluorescent substance which enlarged the tabular ratio although surface crystallinity was very good can be obtained by adding the flux of the specified quantity, and making burning temperature to some extent high, and performing short-time baking.

[0018] Since the crystal system voice is a hexagonal system originally (for example, fluorescent substance handbook P219, P225, Ohm-Sha), a blue fluorescent substance tends to obtain a 6 corner-guard-like fluorescent substance particle. In addition, if a plate diameter is too small, since board thickness is too thin not much, or a fluorescent substance particle will condense, brightness will fall on the contrary. As for board thickness, it is desirable that 0.1 micrometers - 3 micrometers and a plate diameter set it as 0.3 micrometers - 6 micrometers in fact. By the way, in order that a tabular ratio may secure sufficient point emitting light by the big fluorescent substance particle to the amount of ultraviolet rays to absorb as mentioned above, it is desirable to add more mostly and to produce an activator.

[0019] this invention persons found out that do not happen only in a defect existing but water, carbon dioxide gas, or hydrocarbon system gas sticks to the oxygen (O) defect near the Ba-O layer alternatively, a fluorescent substance reacts with water and a hydrocarbon when ultraviolet rays and ion are irradiated by the condition of having adsorbed, and brightness degradation and a color gap started the essence of the cause of brightness degradation. That is, the knowledge that various degradation took place was acquired by adsorbing water, carbon dioxide gas, or hydrocarbon system gas at the oxygen defect near [in a blue fluorescent substance] the Ba-O layer.

[0020] For the purpose of restoring the defect near the Ba-O layer conventionally, the approach of coating a fluorescent substance front face with the crystal of an aluminum oxide (aluminum 2O₃) on the whole surface is devised. However, by carrying out a coat to the whole surface, absorption of ultraviolet rays took place and a technical problem called the technical problem that the luminescence brightness of

a fluorescent substance falls, and the fall of brightness according to ultraviolet rays in addition even if it coats occurred.

[0021] Moreover, in order to reduce an oxygen defect, it calcinated in the ambient atmosphere containing oxygen gas, and the attempt which uses some Eu+2 ion (15% or less) as Eu+3 ion has accomplished. However, in having oxidized divalent about 15%, the dissolution of the blinding of a nozzle was difficult.

[0022] Then, by mixing MgF₂ and AlF₃ as a fusing agent (flux), and making a blue fluorescent substance particle calcinate on condition that predetermined [0.05-0.5 mol%] In permuting with Eu ion of divalent Eu ion permuted by Ba element in the blue fluorescent substance which has the crystal structure of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu or BaSrMgAl₁₀O₁₇:Eu hexagon-head tabular in the fluorescent substance which fully carried out grain growth trivalent 50 to 80% A panel making process, degradation prevention of the blue fluorescent substance at the time of the drive of a panel, and blinding prevention of a nozzle can be performed without reducing the oxygen defect near the Ba-O layer, and reducing the brightness of a blue fluorescent substance.

[0023] Eu in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu which is a blue fluorescent substance goes into the grid of Ba, and exists as divalent plus ion. If trivalent Eu ion permutes the part of the divalent ion, the charge of plus will increase during a crystal. In order that the oxygen which has the charge of minus of the oxygen defect near the Ba element in order to neutralize the charge of this plus (in order to compensate a charge) may bury, it is thought that the oxygen defect near the Ba-O layer can be reduced as a result.

[0024] Moreover, the more there are few oxygen defects, the more the degree of degradation at each process decreases. However, if trivalent ion increases in number too much, since brightness will fall, it is not desirable. Especially the desirable amount of the trivalent amount of Eu is 50% - 80%.

[0025] Hereafter, the manufacture approach of the fluorescent substance of this invention is explained.

[0026] The using flux (AlF₃, MgF₂, BaF₂ grade) as manufacture approach of body of fluorescent substance solid-phase-sintering [raw material / an oxide, a conventional carbonation object or a conventional nitric-acid ghost raw material] method in here, The precursor of a fluorescent substance is produced using the coprecipitation method which hydrolyzes these in a water solution, or adds alkali etc., and is settled using an organic metal salt or a nitrate. Next, although the manufacture approach of fluorescent substances, such as a liquid phase process which heat-treats this, or a liquid atomizing process which sprays all over the furnace which had the water solution containing a fluorescent substance raw material heated, and is produced, can be considered Even if it used the fluorescent substance produced by which approach, it became clear that there was effectiveness of permuting the amount of a request of the divalent ion of Eu in BaMgAl₁₀O₁₇:Eu with trivalent ion.

[0027] Here describes the process by the solid reaction method of a blue fluorescent substance as an example of the fluorescent substance production approach. As a raw material, the carbonation object and oxide of BaCO₃, MgCO₃, aluminum 2O₃, and Eu₂O₃ grade, and FURAKKU (AlF₃, BaCl₂) as a sintering accelerator are calcinated in 2-hour air at 0.05-0.5-mol%, in addition 1400 degrees C (at this time, all Eu(s) are trivalent). While becoming easy to grow up to be a crystalline high hexagon-head tabular particle and being able to obtain a fluorescent substance with little ultraviolet ray degradation by using gamma-aluminum 2O₃ for aluminum 2O₃ of the above-mentioned raw material especially, a fluorescent substance with more high brightness can be obtained by combining with suitable flux. Grinding and sieving are performed, then, this is calcinated at 1500 degrees C for 2 hours according to a reducing atmosphere (inside of H₂5% and N₂95% of ambient atmosphere) (Eu is made divalent), grinding and sieving are performed again, and it considers as a fluorescent substance.

[0028] Next, this fluorescent substance is calcinated at 350 degrees C - 1000 degrees C according to the oxidizing atmosphere in oxygen (O₂), oxygen-nitrogen (N₂), steam-nitrogen, or ozone (O₃)-nitrogen, and it makes Eu divalent [a part of] trivalent. However, baking by the oxidizing atmosphere may be oxidized at the same furnace after a 1500-degree C reduction process among 1000 degrees C - 350 degrees C at the time of a temperature fall.

[0029] the organic metal salt (for example, an alkoxide --) containing the element which constitutes a (liquid phase process) and a fluorescent substance when producing a fluorescent substance from a water

solution After dissolving a ** acetylacetone or a nitrate in water, hydrolyze and a coprecipitate (hydrate) is produced. The fine particles which sprayed it all over baking or an elevated-temperature furnace in hydrothermal synthesis (it crystallizes in an autoclave) and air, and were obtained are calcinated at 1500 degrees C for 2 hours according to a reducing atmosphere (inside of H25% and N295% of ambient atmosphere), and are sifted out with grinding.

[0030] Next, this is calcinated at 350 degrees C - 1000 degrees C in O₂, O₂-N₂, and NO₃-2, and it considers as a fluorescent substance. Moreover, about some Eu+2 aforementioned ion having turned into Eu+3 ion, it identified by measurement of XANES (X-ray absorption near edge structure).

[0031] Thus, in permuting Eu+2 ion under hexagon-head tabular BaMgAl₁₀O₁₇:Eu crystal which fully carried out grain growth with Eu+3 ion using the conventional blue fluorescent substance powder making process, the fall of the brightness of a blue fluorescent substance is suppressed and a strong (it has endurance in a fluorescent substance baking process, a panel sealing process and a panel aging process, or water and carbon dioxide gas that occur during a panel drive) blue fluorescent substance is obtained to water. Moreover, even if it applies a fluorescent substance layer with an ink jet process, the blinding of a nozzle does not happen.

[0032] While two or more arrays of the discharge cel of one color or two or more colors are carried out, the plasma display equipment concerning this invention It is plasma display equipment equipped with the plasma display panel which the fluorescent substance layer of the color corresponding to each discharge cel is arranged, and the fluorescent substance layer is excited by ultraviolet rays, and emits light. Said fluorescent substance layer has a blue fluorescent substance layer. The blue fluorescent substance layer It is constituted by the BAM (Ba_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_x or Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_x) system blue fluorescent substance. The blue fluorescent substance is a tabular particle. A plate diameter 0.3 micrometers - 6 micrometers, Board thickness is characterized by 3-25, and specific surface area being [the atomic ratio x of the europium (Eu) as 2.0-3.0m²/g and an activator] 0.03 < x < 0.25 and 0 < y < 0.25 for the ratio of 0.1 micrometers - 2 micrometers, a plate diameter, and board thickness. Therefore, while the brightness of plasma display equipment also improves, the plasma display equipment which brightness degradation and a color gap were controlled and was excellent in the brightness property can be obtained.

[0033] Moreover, if the thickness of a fluorescent substance layer is ****ed within the limits of eight to 25 times of the mean particle diameter of a fluorescent substance particle, since discharge space is fully securable, maintaining the condition that the luminous efficiency of a fluorescent substance layer is high, the brightness in plasma display equipment can be made high. The effectiveness is large in especially the mean diameter of a fluorescent substance being 6 micrometers or less (Institute of Image Information and Television Engineers IDY2000-317.PP32). The compound expressed with Ba_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_x which used 50% - 80% of Eu+2 ion as Eu+3 ion, or Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_x as a concrete fluorescent substance particle used for the blue fluorescent substance layer in plasma display equipment here can be used. Here, its brightness is highly desirable if the values of x in said compound are 0.03 ≤ x ≤ 0.20 and 0.1 ≤ y ≤ 0.5.

[0034] Moreover, as a concrete fluorescent substance particle used for the red fluorescent substance layer in plasma display equipment, the compound expressed with Y₂XO₃:Eu_x or (Y, Gd) 1-XBO₃:Eu_x can be used. Here, if the value of X in the compound of a red fluorescent substance is 0.05 ≤ X ≤ 0.20, it excels in brightness and brightness degradation and is desirable.

[0035] Moreover, as a concrete fluorescent substance particle used for the green fluorescent substance layer in plasma display equipment, the compound expressed with Ba_{1-X}Al₁₂O₁₉:Mn_X or Zn₂-XSiO₄:Mn_X can be used. Here, since it is excellent in brightness and brightness degradation that it is 0.01 ≤ X ≤ 0.10, the value of X in the compound of the above-mentioned green fluorescent substance has it. [desirable]

[0036] The manufacture approach of PDP concerning this invention on the substrate of a back panel Moreover, Ba_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:Eu_x Or the blue fluorescent substance particle, red fluorescent substance particle, and green fluorescent substance particle which used 50% - 80% of divalent Eu of the blue fluorescent substance of Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇Eu_x as trivalent Eu ion, The arrangement process

which applies and arranges from a nozzle the paste which consists of a binder, The baking process which makes the binder contained in the paste arranged on the panel burned down, It has the process which piles up and seals the back panel with which the fluorescent substance particle was arranged by the baking process on the substrate, and the front panel in which the display electrode was formed, and brightness and plasma display equipment excellent in brightness degradation can be obtained.

[0037] The fluorescent lamp concerning this invention is a fluorescent lamp which has the fluorescent substance layer which is excited by ultraviolet rays and emits light in the light, and moreover, the blue fluorescent substance which constitutes said fluorescent substance layer By 0.3 micrometers - 6 micrometers, the ratio of a plate diameter and board thickness by 0.1 micrometers - 2 micrometers by 3-25 [the plate diameter] [board thickness] in addition -- and specific surface area -- 2.0-3.0m²/g -- it is -- Eu+2 in a blue fluorescent substance -- inner -- it can consider as the fluorescent lamp which the fluorescent substance particle itself excelled [fluorescent lamp] in the luminescence property, and was excellent in brightness and brightness degradation by being constituted including the fluorescent substance particle which set 50% - 80% to Eu+3.

[0038] Hereafter, the plasma display equipment by the gestalt of 1 operation of this invention is explained, referring to a drawing.

[0039] Drawing 1 is the outline top view which removed the front-windshield substrate in PDP, and drawing 2 is the perspective view showing a part about the image display field of PDP in a cross section. In addition, in order to make it intelligible in drawing 1 about the number of a display electrode group, a display scan electrode group, and an address electrode group, a part is omitted and it is illustrating.

[0040] As shown in drawing 1, PDP100 The front-windshield substrate 101 (not shown), The tooth-back glass substrate 102, the display electrode 103 of N book, and the display scan electrode 104 (the figure is attached when N Motome is shown) of N book, M address electrode 107 groups (the figure is attached when eye M book is shown), It consists of an airtight sealing layer 121 shown with a slash, and has the electrode matrix of 3 electrode structures by each electrodes 103, 104, and 107, and the cel is formed in the intersection of the display electrode 103 and the display scan electrode 104, and the address electrode 107. 123 is an image display field.

[0041] The front panel where the display electrode 103, the display scan electrode 104, the dielectric glass layer 105, and the MgO protective layer 106 were arranged on 1 principal plane of the front-windshield substrate 101 as this PDP100 was shown in drawing 2, On 1 principal plane of the tooth-back glass substrate 102, the address electrode 107, the dielectric glass layer 108, a septum 109, and fluorescent substance layer 110R, It has the composition that discharge gas was enclosed in the 110 discharge space 122 which the back panel with which G and 110B were arranged is stretched, and is formed between a front panel and a back panel, and plasma display equipment is constituted by connecting with the PDP driving gear shown in drawing 3.

[0042] Plasma display equipment has the display driver circuit 153, the display scan driver circuit 154, and the address driver circuit 155 in PDP100, address discharge is performed by the meantime, and as shown in drawing 3, impresses a pulse voltage between the display electrode 103 and the display scan electrode 104 after that, and performs maintenance discharge by impressing an electrical potential difference to the display scan electrode 104 and the address electrode 107 in the cel which you are going to make it turn on according to control of a controller 152. By this maintenance discharge, ultraviolet rays occur in the cel concerned, a cel lights up because the fluorescent substance layer excited by these ultraviolet rays emits light, and an image is displayed by the combination of lighting of each color cel, and an astigmatism LGT.

[0043] Next, the manufacture approach is explained about PDP mentioned above, referring to drawing 4 and drawing 5.

[0044] After first forming N display electrodes 103 each and the display scan electrode 104 (it is displaying two each in drawing 2) in the shape of a stripe alternation and in parallel on the front-windshield substrate 101, a front panel is covered with the dielectric glass layer 105 from on the, and is produced by forming the MgO protective layer 106 in the front face of the dielectric glass layer 105 further.

[0045] The display electrode 103 and the display scan electrode 104 are electrodes which consist of bus electrodes which consist of a transparent electrode which consists of ITO, and silver, and the silver paste for bus electrodes is formed by calcinating, after applying by screen-stencil.

[0046] After applying the paste containing the glass ingredient of a lead system by screen-stencil, the dielectric glass layer 105 is formed predetermined temperature and by carrying out predetermined time (it being 20 minutes at 560 degrees C) baking so that it may become the thickness (about 20 micrometers) of a predetermined layer. As a paste containing the glass ingredient of the above-mentioned lead system, the mixture of PbO (70wt%), B₂S₃ aluminum [O₃ (15wt%), SiO₂ (10wt%), and] 2O₃ (5wt%), and an organic binder (what dissolved 10% of ethyl cellulose in alpha-terpineol) is used, for example. Here, with an organic binder, resin is dissolved in an organic solvent, in addition to ethyl cellulose, acrylic resin can be used as resin and a butyl kaavie toll etc. can be used as an organic solvent. Furthermore, a dispersant (for example, GURISERUTORI oleate) may be made to mix in such an organic binder.

[0047] The MgO protective layer 106 is formed so that it may consist of a magnesium oxide (MgO) and a layer may serve as predetermined thickness (about 0.5 micrometers) with the sputtering method or a CVD method (chemical vapor deposition).

[0048] On the other hand, first, a back panel forms the silver paste for electrodes by screen printing or the photography method on the tooth-back glass substrate 102, and is formed in the condition that M address electrodes 107 were installed successively, by calcinating after that. The paste which contains the glass ingredient of a lead system on it is applied with screen printing, the dielectric glass layer 108 is formed, and a septum 109 is formed by calcinating, after repeating the paste which similarly contains the glass ingredient of a lead system in a predetermined pitch with screen printing and applying it. By this septum 109, discharge space 122 is divided by every one cel (unit luminescence field) in the direction of Rhine.

[0049] drawing 4 -- a part of PDP100 -- it is a sectional view. As shown in drawing 4, the gap dimension W of a septum 109 is specified to 130 micrometers in all - about 240 micrometers at HD-TV which is the constant value of 32 inches - 50 inches. Into the slot between septa 109, and red (R), green (G), and Ba1-xMgAl10O17:Eu or each fluorescent substance particle of the blue (B) by which 50% - 80% of divalent Eu ion of Ba1-x-ySryMgAl10O17:Eu was permuted with Eu³⁺ ion, The fluorescent substance layers 110R, 110G, and 110B which each fluorescent substance particle comes to bind are formed by applying the fluorescent substance ink of the shape of a paste which consists of an organic binder, calcinating this at the temperature of 400-590 degrees C, and making an organic binder burned down.

[0050] As for this fluorescent substance layer 110R and thickness L of the direction of a laminating on the 110 address electrode 107 of G and 110B, it is desirable to form in about about 8 to 25 times of the mean particle diameter of each color fluorescent substance particle. In order to secure the brightness (luminous efficiency) when irradiating fixed ultraviolet rays to a fluorescent substance layer, namely, a fluorescent substance layer In order to absorb without making the ultraviolet rays generated in discharge space penetrate If it becomes the thickness beyond it, while it is desirable to hold the thickness to which the laminating of the fluorescent substance particle was carried out about 20 layers preferably eight layers also at the lowest, and carrying out the SACHU rate of most luminous efficiency of a fluorescent substance layer When the thickness by which the laminating was carried out about 20 layers is exceeded, it becomes impossible to fully secure the magnitude of discharge space 122.

[0051] Moreover, since the total surface area of a fluorescent substance particle will increase while whenever [fluorescent substance layer restoration] increases, even if it is the case that a laminating number of stages is the same, compared with the case where the particle which is not spherical is used if the particle size is small enough and spherical like the fluorescent substance particle obtained by the hydrothermal crystallization method etc., the fluorescent substance particle surface area which contributes to actual luminescence in a fluorescent substance layer increases, and luminous efficiency increases further. About the manufacturing method of the blue fluorescent substance particle by which 15% - 65% of the synthetic approach of these fluorescent substance layers 110R, 110G, and 110B and

divalent Eu ion used for a blue fluorescent substance layer was permuted by trivalent Eu ion, it mentions later.

[0052] Thus, the front panel and back panel which were produced arrange the glass for sealing in the panel periphery section, and sealing is carried out by calcinating this for 10 - 20 minutes at about 450 degrees C, and making the airtight sealing layer 121 (drawing 1) form while piling up so that each electrode of a front panel and the address electrode of a back panel may intersect perpendicularly. And once exhausting the inside of discharge space 122 to a high vacuum (for example, 1.1×10 to 4 Pa), PDP100 is produced by enclosing discharge gas (for example, inert gas of a helium-Xe system and a Ne-Xe system) by the predetermined pressure.

[0053] Drawing 5 is the outline block diagram of the ink coater used in case a fluorescent substance layer is formed. As shown in drawing 5 , the ink coater 200 is equipped with a server 210, a booster pump 220, a header 230, etc., and the fluorescent substance ink supplied from the server 210 which stores fluorescent substance ink is pressurized by the header 230 by the booster pump 220, and is supplied. Ink room 230a and a nozzle 240 (a bore is 30 micrometers - 120 micrometers) are formed in the header 230, and the fluorescent substance ink which was pressurized and was supplied to ink room 230a is continuously breathed out from a nozzle 240. The aperture D of this nozzle 240 is 30 micrometers or more because of blinding prevention of a nozzle, and it is desirable to carry out to below the spacing W between septa 109 (about 130 micrometers - 200 micrometers) for the flash prevention from the septum in the case of spreading, and it is usually set as 30 micrometers - 130 micrometers.

[0054] The header 230 is constituted so that it may drive linearly according to the header scanner which is not illustrated, and while making a header 230 scan, fluorescent substance ink is applied to homogeneity in the slot between the septa 109 on the tooth-back glass substrate 102 by carrying out the regurgitation of the fluorescent substance ink 250 continuously from a nozzle 240. Here, the viscosity of the fluorescent substance ink used is maintained at the range of 1500 - 30000CP (centipoise) in 25 degrees C.

[0055] In addition, the above-mentioned server 210 is equipped with the stirring equipment which is not illustrated, and precipitate of the particle in fluorescent substance ink is prevented by the stirring. Moreover, a header 230 is really fabricated also including the parts of ink room 230a or a nozzle 240, and a metallic material is produced device processing and by carrying out an electron discharge method.

[0056] moreover, the thing limited to the above-mentioned approach as an approach of forming a fluorescent substance layer -- it is not -- for example, FOTORISO -- various approaches, such as law, screen printing, and the approach of arranging the film with which the fluorescent substance particle was mixed, can be used.

[0057] Each color fluorescent substance particle, a binder, and a solvent are mixed, fluorescent substance ink is prepared so that it may become 1500 to 30000 centipoise (CP), and it may add a surfactant, a silica, a dispersant (0.1 - 5wt%), etc. if needed.

[0058] As a red fluorescent substance prepared by this fluorescent substance ink, the compound expressed with $1(Y, Gd)-XBO_3:EuX$ or $Y_2XO_3:EuX$ is used. These are the compounds with which some Y elements which constitute the parent ingredient were permuted by Eu. Here, as for the amount X of permutations of Eu element to Y element, it is desirable to become the range of $0.05 \leq X \leq 0.20$. If it is the amount of permutations beyond this, it will be thought that it becomes impossible that it is hard to use brightness practically from brightness degradation becoming remarkable although it becomes high. It is because the presentation ratio of Eu which is an emission center falls, brightness falls and it becomes impossible to use it as a fluorescent substance on the other hand, when it is below this amount of permutations.

[0059] As a green fluorescent substance, the compound expressed with $Ba1-XAl12O19:MnX$ or $Zn2-XSiO4:MnX$ is used. $Ba1-XAl12O19:MnX$ is the compound with which some Ba elements which constitute the parent ingredient were permuted by Mn, and $Zn2-XSiO4:MnX$ is the compound with which some Zn elements which constitute the parent ingredient were permuted by Mn. Here, as for the amount X of permutations of Mn element to Ba element and Zn element, it is desirable to become the range of $0.01 \leq X \leq 0.10$ for the reason which the above-mentioned red fluorescent substance explained

by the way, and the same reason.

[0060] As a blue fluorescent substance, the compound expressed with $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:EuX$ or $Ba_{1-x}Sr_{1-y}MgAl_{10}O_{17}:EuX$ is used. $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:EuX$ and $Ba_{1-x}Sr_{1-y}MgAl_{10}O_{17}:EuX$ are the compounds with which some divalent Ba elements which constitute the parent ingredient were permuted by divalent Eu or divalent Sr. Here, as for the amount x of permutations of Eu element to Ba element, it is desirable that the former blue fluorescent substance serves as the range of $0.03 \leq x \leq 0.20$ and $0.1 \leq y \leq 0.5$ for the same reason as the above. Moreover, when the amount of permutations of trivalent Eu ion made to permute by said divalent Eu ion is set to $BaEu_{21-a}Eu_aMgAl_{10}O_{17}:Eu$, it is desirable to become the range of $0.15 \leq a \leq 0.65$. That is, 50% - 80% of range is [as opposed to / especially / blinding prevention of a nozzle] desirable.

[0061] About the synthetic approach of these fluorescent substances, it mentions later.

[0062] alpha-terpineol and a butyl kaavie toll can be used as a solvent, using ethyl cellulose and acrylic resin as a binder prepared by fluorescent substance ink (0.1 - 10wt% of ink is mixed). In addition, giant molecules, such as PMA and PVA, can also be used as a binder, and organic solvents, such as a diethylene glycol and methyl ether, can also be used as a solvent.

[0063] In the gestalt of this operation, what was manufactured by the solid phase calcinating method, the water-solution method, the spraying calcinating method, and the hydrothermal crystallization method is used for a fluorescent substance particle.

[0064] ** Set to a mixed liquor making process as an example first. a blue fluorescent substance ($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:EuX$) -- The barium nitrate $Ba(NO_3)_2$ and magnesium nitrate $Mg(NO_3)_2$ used as a raw material, aluminium nitrate aluminum $(NO_3)_3$, and nitric-acid europium $Eu(NO_3)_3$ are mixed so that a mole ratio may be set to $1-x:1:10:x$ ($0.03 \leq x \leq 0.25$). This is dissolved in an aqueous medium and mixed liquor is produced. In that ion exchange water and pure water do not contain an impurity in this aqueous medium, although it is desirable, even if non-aqueous solvents (a methanol, ethanol, etc.) are contained in these, it can be used.

[0065] Next, hydrothermal synthesis (12 - 20 hours) is performed in a high pressure vessel using the equipment which can be heated while hydration mixed liquor is put into the container which consists of a thing with the corrosion resistance of gold or platinum, and thermal resistance, for example, an autoclave etc. pressurizes under predetermined temperature (100-300 degrees C) and a predetermined pressure (0.2MPa-10MPa).

[0066] These fine particles next, under reducing atmosphere (for example, ambient atmosphere which contains nitrogen for hydrogen 95% 5%) predetermined temperature and predetermined time (it is 2 hours at 1350 degrees C) baking -- carrying out -- a degree -- this -- classifying -- this -- O_2 , O_2-N_2 , H_2 $O-N_2$, or O_3-N -- by calcinating at 350 degrees C - 1000 degrees C 2 inside Blue fluorescent substance $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:EuX$ of the request which permuted 50% - 80% of divalent Eu in the blue fluorescent substance produced under reducing atmosphere (most Eu(s) of the blue fluorescent substance produced under reducing atmosphere are divalent) by trivalent Eu can be obtained. Control of the amount of permutations trivalent from divalent adjusted O_2 concentration, oxidation time amount, and oxidation temperature.

[0067] Moreover, when calcinating in O_2 , O_2-N_2 , H_2 $O-N_2$, and NO_3-2 The organic compound (for example, an alkoxide and an acetylacetone) which contains these elements for oxides, such as aluminum $2O_3$, and SiO_2 , La_2O_3 , or the fluoride of LaF_3 and AlF_3 grade is used, and it is the hydrolyzing method (fluorescent substance complications, alcohol, and an organic compound are mixed) to a fluorescent substance front face. If an organic compound is hydrolyzed on a fluorescent substance front face and alcohol is made to adhere using the approach of removed and calcinating after that, the blinding of the degradation property of a blue fluorescent substance or a nozzle will be improved further. In addition, the amount of coatings of these oxide and fluorides has the need that ultraviolet rays pass to desirable necessary minimum. That is, especially 0.01 micrometers or less are desirable 0.1 micrometers or less.

[0068] Moreover, the fluorescent substance particle obtained by performing hydrothermal synthesis is formed compared with that by which a configuration becomes spherical and particle size is produced

from the conventional solid phase reaction small (mean particle diameter: 0.05 micrometers - about 2.0 micrometers). In addition, although the shaft diameter ratio (the diameter of a minor axis / diameter of a major axis) of almost all the fluorescence particle is defined as it becoming 1.0 or less [0.9 or more] here "it be spherical", not all the fluorescent substance particles necessarily need to go into this range. [0069] Moreover, without putting said hydration mixture into the container of gold or platinum, using the blue fluorescent substance obtained by the atomizing process which sprays this hydration mixture on an elevated-temperature furnace from a nozzle, and compounds a fluorescent substance, even if it calcinates this in O₂, O₂-N₂, H₂ O-N₂, or NO₃-2, it can produce.

(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl₁₀O₁₇:EuX) This fluorescent substance is produced with a solid reaction method only by Ba_{1-x}MgAl₁₀O₁₇:EuX and the raw material which were mentioned above differing from each other. Hereafter, the raw material to be used is explained.

[0070] a raw material -- ***** -- a barium hydroxide -- Ba -- (-- OH --) -- two -- a strontium hydroxide -- Sr -- (-- OH --) -- two -- a magnesium hydroxide -- Mg -- (-- OH --) -- two -- an aluminum hydroxide -- aluminum -- (-- OH --) -- three -- hydroxylation -- europium -- Eu -- (-- OH --) -- two -- the need -- having responded -- a mole ratio -- becoming -- as -- weighing capacity -- carrying out -- These are mixed with AlF₃ as flux, among air, it calcinates after baking at 1100 degrees C, and this is calcinated at predetermined temperature (it is 2 hours at 1100 to 1600 degrees C) under reducing atmosphere (it is 95% of ambient atmosphere about 5% and nitrogen in hydrogen). Next, above 1000 degrees C or less 350 degrees C under temperature fall from 1100 degrees C - 1600 degrees C, O₂, O₂-N₂, H₂ O-N₂, or O₃-N₂ is introduced into a firing furnace, and the blue fluorescent substance which permuted some divalent ion of Eu with trivalent ion is obtained.

[0071] In addition, as a raw material of a fluorescent substance, although the oxide, the nitrate, and the hydroxide were mainly used, a fluorescent substance is also producible using the organometallic compound containing elements, such as Ba, Sr, Mg, aluminum, and Eu, for example, a metal alkoxide, an acetylacetone, etc. Moreover, if aluminum 2O₃, SiO₂, AlF₃ and La 2O₃, and LaF₂ grade are coated by the hydrolyzing method which used the metal alkoxide and the acetylacetone for coincidence when calcinating in O₂, O₂-N₂, and NO₃-2, the degradation property of a fluorescent substance will be improved further.

[0072] ** Set to a mixed liquor making process first. a green fluorescent substance (Zn₂-XSiO₄:MnX) - The zinc nitrate Zn (NO₃) and the nitric-acid silicon Si (NO₃)₂ which are a raw material, and manganese nitrate Mn (NO₃)₂ are mixed so that it may be set to 2-X:1:X (0.01<=X<=0.10) by the mole ratio. Next, it sprays, after heating this mixed solution at 1500 degrees C, impressing a supersonic wave from a nozzle, and a green fluorescent substance is produced.

(Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:MnX) First, it mixes so that the barium nitrate Ba(NO₃)₂ and aluminium nitrate aluminum (NO₃)₂ which are a raw material, and manganese nitrate Mn (NO₃)₂ may serve as 1-X:12:X (0.01<=X<=0.10) by the mole ratio, and in a mixed liquor making process, this is dissolved in ion exchange water, and mixed liquor is produced.

[0073] Next, a hydrate is made to form by dropping a basic water solution (for example, aqueous ammonia solution) at this mixed liquor in a hydration process. Then, in a hydrothermal synthesis process, this hydrate and ion exchange water are put in into the capsule which consists of a thing with corrosion resistance, such as platinum metallurgy, and thermal resistance, for example, predetermined time (for example, 2 - 20 hours) hydrothermal synthesis is performed in a high pressure vessel using an autoclave under the conditions of predetermined temperature and a predetermined pressure (for example, temperature of 100-300 degrees C, pressure 0.2MPa-10MPa).

[0074] Then, desired Ba_{1-x}Al₁₂O₁₉:MnX is obtained by drying. According to this hydrothermal synthesis process, particle size is set to 0.1 micrometers - about 2.0 micrometers, and the fluorescent substance obtained becomes spherical [that configuration]. Next, these fine particles are classified after annealing at 800 degrees C - 1100 degrees C in air, and it considers as a green fluorescent substance.

[0075] ** In a red fluorescent substance (Y, Gd) (1-XBO₃:EuX) mixed liquor making process Nitric-acid europium Eu₂(NO₃)₃ are mixed with nitric-acid yttrium Y₂(NO₃)₃ which are a raw material, water nitric-acid GADORIMIUMU Gd₂(NO₃)₃, and boric-acid H₃BO₃. After mixing so that a mole

ratio may serve as $1-X:2:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (the ratio of Y and Gd is 65 to 35), and then heat-treating this at 1200 degrees C - 1350 degrees C in air for 2 hours, it classifies and a red fluorescent substance is obtained.

($Y_2-XO_3:EuX$) In a mixed liquor making process, nitric-acid yttrium $Y_2(NO_3)_2$ and the nitric-acid europium $Eu(NO_3)_2$ which are a raw material are mixed, it dissolves in ion exchange water and mixed liquor is produced so that a mole ratio may serve as $2-X:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$).

[0076] Next, a basic water solution (for example, aqueous ammonia solution) is added to this water solution, and a hydrate is made to form in a hydration process.

[0077] Then, in a hydrothermal synthesis process, this hydrate and ion exchange water are put in into the container which consists of a thing with corrosion resistance, such as platinum metallurgy, and thermal resistance, for example, hydrothermal synthesis is performed in a high pressure vessel for 3 to 12 hours using an autoclave under the temperature of 100-300 degrees C, and the conditions of pressure 0.2MPa-10MPa. Then, desired $Y_2XO_3:EuX$ is obtained by drying the obtained compound.

[0078] Next, after annealing this fluorescent substance 1300 degrees C - 1400 degrees C in air for 2 hours, it classifies and considers as a red fluorescent substance. Particle size is set to 0.1 micrometers - about 2.0 micrometers, and the fluorescent substance obtained according to this hydrothermal synthesis process becomes spherical [that configuration]. This particle size and a configuration are suitable for forming the fluorescent substance layer excellent in the luminescence property.

[0079] In addition, it is the fluorescent substance conventionally used about the fluorescent substance layers 110R and 110G of PDP100 mentioned above, and the fluorescent substance particle which permuted some Eu divalent ion which constitutes a fluorescent substance with the trivalent ion of Eu was used about fluorescent substance layer 110B. The color temperature of white since degradation in each process is large, when especially the conventional blue fluorescent substance emits light to 3 color coincidence compared with the blue fluorescent substance of this invention tended to have fallen.

Therefore, although the color temperature of a white display is improved in plasma display equipment by lowering the brightness of the cel of fluorescent substances other than blue (red, green) in circuit, if the blue fluorescent substance manufactured by the manufacture approach concerning this invention is used, it will become unnecessary for the brightness of a blue cel to increase, and to lower the brightness of the cel of other colors intentionally, since there is also little degradation in a panel making process.

Therefore, it becomes unnecessary to lower the brightness of the cel of all colors intentionally.

Therefore, the brightness of plasma display equipment can be raised, maintaining the condition that the color temperature of a white display is high, since the brightness of the cel of all colors can be used for full.

[0080] Moreover, the blue fluorescent substance concerning this invention is applicable also to the fluorescent lamp which excites and emits light by the same ultraviolet rays. In that case, what is necessary is just to permute divalent Eu ion which constitutes the conventional blue fluorescent substance particle applied to the fluorescence tubing wall by the fluorescent substance layer which consists of a blue fluorescent substance permuted with trivalent Eu ion. Thus, if this invention is applied to a fluorescent lamp, what excelled the conventional fluorescent lamp in brightness and brightness degradation will be obtained.

[0081] Hereafter, in order to evaluate the engine performance of the plasma display equipment of this invention, the sample based on the gestalt of the above-mentioned implementation was produced, and the performance-evaluation experiment was conducted about the sample. The experimental result is examined.

[0082] Each produced plasma display equipment had the magnitude of 42 inches (rib pitch 150micrometer HD-TV specification), and as for the thickness of a dielectric glass layer, the thickness of 20 micrometers and a MgO protective layer produced the distance between 0.5 micrometers, a display electrode, and a display scan electrode so that it might be set to 0.08mm. Moreover, the discharge gas enclosed with discharge space is gas which mixed xenon gas 5% to the subject, and neon is enclosed with predetermined discharge gas pressure.

[0083] Sample No.1-11 are a blue fluorescent substance particle which makes Eu^{2+} an emission center,

and it is changing burning temperature, firing time, and a gas stream quantitative ratio, respectively. The fluorescent substance of a configuration with which a plate diameter, board thickness, and a tabular ratio differ from particle diameter is produced. The plasma display equipment using the fluorescent substance which consists of the crystal structures ($0 \leq y \leq 0.25$, $0.03 \leq x \leq 0.25$) of empirical formula $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ which permuted a part of divalent Eu by trivalent Eu, The plasma display equipment using the fluorescent substance which consists of only general divalent Eu(s) for a comparison was produced, respectively. A list of the produced blue fluorescent substance is shown in Table 1. PDP of sample No.1-7 makes burning temperature of each fluorescent substance higher, and has set up the average plate diameter greatly. Moreover, average board thickness is small set up by short-****(ing) firing time. PDP of sample No.8-11 is PDP concerning the example of a comparison. PDP of sample No.8-11 has set up the tabular ratio small by controlling burning temperature and firing time. In the density range in each color, the effect to brightness had little concentration of an activator. The green fluorescent substance particle and the red fluorescent substance particle used in common $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ ($x = 0.1$) generally used and $1(Y, Gd)-xBO_3:Eu_x$ ($x = 0.1$).

[0084] Moreover, the fluorescent substance ink used for formation of a fluorescent substance layer mixed and produced a fluorescent substance, resin, the solvent, and the dispersant using each fluorescent substance particle.

[0085] Viscosity is maintained at the range of 1500 - 30000CP in each result measured about the viscosity (25 degrees C) of the fluorescent substance ink at that time. When the formed fluorescent substance layer was observed, fluorescent substance ink was applied to the septum wall surface at homogeneity, and, moreover, all have been applied without blinding. Moreover, about the fluorescent substance particle used for the fluorescent substance layer in each color, the thing of the mean particle diameter of 0.1-3.0 micrometers and the particle size of 8 micrometers or less of maximum grain sizes is used for each sample.

[0086] in addition, the valence condition of Eu -- XANES -- it measured by law (X-ray absorption near edge structure) and checked that the blue fluorescent substance which is mainly concerned with divalent Eu, and the blue fluorescent substance which permuted a part of divalent Eu by trivalent Eu were producible.

[0087] In the panel inspection after completion of the produced plasma display equipment, the brightness at the time of making a blue cel turn on was measured. Moreover, in order to evaluate life degradation of plasma display equipment, after following plasma display equipment for 100 hours and impressing electrical-potential-difference 200V and a maintaining-a-discharge pulse with a frequency of 100kHz to it, panel inspection was conducted again and the brightness at the time of making a blue cel turn on was measured. It asked for the brightness degradation maintenance factor (brightness after the brightness-impression before impression) (brightness before /impression) (x100) from there.

[0088] A result is shown in Table 1. The result about these relative initial blue brightness and brightness degradation rate of change is described.

[0089]

[Table 1]

試料 番号	青色蛍光体 ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_2$)					評価結果	
	製造方法	平均 板径 (μm)	平均 板厚 (μm)	板状 比	Eu 2 価に対する Eu 3 価の量	相対初期輝度 (%)	輝度劣化維持率 * *
1	水熱合成法	0.3	0.1	3	65%	65%	75%
2	固相反応法 (フラスコ法)	1.0	0.15	7	75%	75%	95%
3	噴霧法	2.0	0.2	10	65%	70%	80%
4	水溶液法	4.0	0.2	20	65%	85%	65%
5	固相反応法 (フラスコ法)	6.0	0.24	25	65%	115%	80%
6	水熱合成法	5.0	1	25	65%	68%	73%
7	噴霧法	6.0	2	3	80%	50%	75%
8*	固相反応法	2.0	0.2	10	90%	20%	97%
9*	"	"	"	"	なし	80%	45%
10*	"	7.0	3	2.3	65%	53%	60%
11*	水熱合成法	2.0	0.2	10	なし	70%	40%
12*	"	"	"	2.0	65%	45%	55%

* 試料 NO. 8 ~ 11 は本発明以外の蛍光体 (比較用試料)。

* * 輝度劣化維持率 = ((印加前の輝度 - 印加後の輝度) / 印加前の輝度) × 100

[0090] With the sample which has not permuted divalent Eu by trivalent Eu in a blue fluorescent substance, the brightness degradation maintenance factor in real use of plasma display equipment checked the low thing as compared with the permuted sample. Moreover, if there were too many a brightness degradation maintenance factor's not being improved if there are too few Eu trivalent amounts of permutations, and Eu trivalent amounts of permutations, although the brightness degradation maintenance factor will have improved, it checked that initial brightness became remarkably low.

[0091] By permuting a part of divalent Eu which constitutes a blue fluorescent substance by trivalent Eu, the oxygen defect in a blue fluorescent substance decreases sharply, and since crystallinity has been improved, this is considered.

[0092] Moreover, it checked that initial brightness improved by setting especially a tabular ratio as the above-mentioned range as compared with a particle with a small tabular ratio.

[0093] Furthermore, also in the sample which permuted divalent Eu by trivalent Eu in the blue fluorescent substance, when gamma-aluminum 2O_3 was used for the raw material, it checked that initial brightness improved.

[0094] (Evaluation by the fluorescent lamp) The fluorescent lamp sample using the fluorescent substance which applied the fluorescent substance manufacture approach concerning this invention to the fluorescent lamp which emits light when excited by ultraviolet rays was produced.

[0095] It is the blue fluorescent substance particle which makes Eu^{2+} an emission center at the fluorescent substance layer formed in a glass tube wall, and the fluorescent lamp using the fluorescent substance which permuted a part of divalent Eu by trivalent Eu, and the fluorescent lamp using the fluorescent substance which consists of only general divalent Eu(s) for a comparison were produced, respectively. $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ ($x = 0.1$) of the same presentation was used for this blue fluorescent

substance. The green fluorescent substance particle and the red fluorescent substance particle used in common $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$ ($x=0.1$) generally used and $1(\text{Y}, \text{Gd})-\text{xBO}_3:\text{Eu}_x$ ($x=0.1$), and produced the fluorescent lamp sample in which the fluorescent substance layer obtained by applying what mixed the fluorescent substance of each color produced under these conditions was formed, respectively.

[0096] In the blue fluorescent substance, the brightness degradation maintenance factor in continuation lighting checked the large thing for 100 hours with the sample which has not permuted divalent Eu by trivalent Eu as compared with the permuted sample.

[0097]

[Effect of the Invention] According to this invention, the configuration of a blue fluorescent substance is made tabular as mentioned above. The plate diameter by 0.3 micrometers - 6 micrometers By 0.1 micrometers - 2 micrometers, board thickness by constituting a fluorescent substance layer from a fluorescent substance particle by which the ratio of a plate diameter and board thickness permuted some divalent Eu ion under crystal with trivalent Eu ion by 3-25 Dependability can be raised, while being able to prevent brightness degradation by the real drive of a fluorescent substance layer and being able to improve the brightness and life of PDP or a fluorescent lamp.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The top view except the front-windshield substrate of the plasma display panel concerning the gestalt of 1 operation of this invention

[Drawing 2] The perspective view showing a part of structure of the image display field of this panel in a cross section

[Drawing 3] The block diagram of the plasma display equipment using this panel

[Drawing 4] The sectional view showing the structure of the image display field of this panel

[Drawing 5] The outline block diagram of the ink coater used in case the fluorescent substance layer of this panel is formed

[Description of Notations]

100 PDP

101 Front-Windshield Substrate

103 Display Electrode

104 Display Scan Electrode

105 Dielectric Glass Layer

106 MgO Protective Layer

107 Address Electrode

108 Dielectric Glass Layer

109 Septum

110R Fluorescent substance layer (red)

110G Fluorescent substance layer (green)

110B Fluorescent substance layer (blue)

122 Discharge Space

[Translation done.]